



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10114810 A**(43) Date of publication of application: **06.05.98**

(51) Int. Cl.

C08F220/56
B41M 5/00
C08F 2/44
C08F220/38
C09D133/14
C09D133/26
G03F 7/027
G11B 7/26

(21) Application number: **09222980**(22) Date of filing: **06.08.97**(30) Priority: **16.06.93 JP 05144506**(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **YOSHIDA KENJI**
TOKUDA KIYOHISA
ISHII KAZUHIKO

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND ARTICLE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin compsn. excellent in water resistance by mixing an ethylenically unsatd. compd., an ethylenically unsatd. compd. having a quaternary nitrogen atom, a photopolymn. initiator, a polymer, and a filler.

SOLUTION: An ethylenically unsatd. compd. [e.g. an N-alkoxymethyl(meth) acrylamide] (A), an ethylenically unsatd. compd. having a quaternary nitrogen atom [e.g. (meth)acryloyloxyethyltrimethylammonium methylsulfate] (B), a photopolymn. initiator (e.g. 2-hydroxy-2-methylpropiophenone) (C), a polymer (e.g. modified polyvinyl acetate) (D), and a surfactant (F) are mixed at 30-80°C. The resultant mixture is further mixed with a filler (e.g. silica) (E) and other additives to give a

photosensitive resin compsn. contg. 5-60wt.% ingredient A, 0.1-10wt.% ingredient B, 0.01-10wt.% ingredient C, 0.1-30wt.% ingredient D, 0.1-60wt.% ingredient E, and 0-15wt.% ingredient F. The compsn. is applied to a substrate and cured by the exposure to ultraviolet rays to form a thin film.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-114810

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月6日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 F 220/56		C 0 8 F 220/56	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C
			B
220/38		220/38	
審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-222980

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月6日

(31) 優先権主張番号 特願平5-144506

(32) 優先日 平5(1993) 6月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 吉田 謙司

埼玉県与野市上落合1039

(72) 発明者 徳田 清久

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 石井 一彦

埼玉県川越市伊勢原町4-10-5

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物および物品

(57) 【要約】

【課題】 インクの吸収速度が速く、耐水性に優れ、かつインクドットの形状がシャープでインクの発色性に優れたインク受容層を設ける為の感光性樹脂組成物を開発すること。

【解決手段】 エチレン性不飽和基含有化合物、4級窒素を有するエチレン性不飽和基含有化合物、光重合開始剤、ポリマー及び充填剤を含有する感光性樹脂組成物を調製し、これを紙、プラスチックシート等の基材に塗布し、エネルギー線の照射により硬化せしめる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】エチレン性不飽和基含有化合物（A）、4級窒素有するエチレン性不飽和基含有化合物（B）、光重合開始剤（C）、ポリマー（D）および充填剤（E）を必須成分として含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】エチレン性不飽和基含有化合物（A）がN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドである請求項 1 の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】N-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドがN-メトキシメチル（メタ）アクリルアミドである請求項 2 の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】4級窒素有するエチレン性不飽和基含有化合物（B）が（メタ）アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェイトである請求項 1 ないし 3 の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】充填剤（E）が小麦粉である請求項 1 ないし 4 の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】（B）以外の 4 級窒素有する化合物（F）を含有する請求項 1 ないし 5 のいずれか一項の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる薄膜を表面に有する物品。

【請求項 8】硬化物からなる薄膜の膜厚が 1～100 μm である請求項 7 の物品。

【請求項 9】物品が被記録媒体である請求項 7 または 8 の物品。

【請求項 10】被記録媒体がインクジェット用紙、OHP、ディスク状電子記録媒体である請求項 9 の物品。

【請求項 11】被記録媒体の薄膜部分が水性インクで印刷されていることを特徴とする請求項 8 ないし 10 の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物およびその硬化物からなる薄層を有する物品に関する。本発明の感光性樹脂組成物は、その硬化物の薄膜がインクの吸収性に優れた高品位の画像を与え、かつ得られた印字又は画像の耐水性が優れるので、特にインクジェット用被記録媒体のインク受容層として適している。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、種々のインク（記録液）吐出方式、例えば静電吸引方式、圧電素子を用いてインクに機械的振動または変位を与える方式、インクを加熱して発泡させ、その圧力を利用する方式等により、インクの小滴を発生、飛翔させ、それらの一部若しくは全部を紙などの被記録媒体に付着させて記録を行うものであるが、騒音が少ないこと、高速記録が可能であること、フルカラー化が容易でハードコピーが容易

に得られること、さらにカラー化が低コストで行える等の理由から、近年各種ファクシミリやプリンターへの応用が急速に普及しつつある。このインクジェット記録方式に適した被記録媒体としては、紙面にシリカ等の顔料をコーティングして多孔質層を形成したものや溶解あるいは膨潤によってインクを吸収する性質のある樹脂をプラスチック基材（例えば、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等の成型物やフィルム等）の基材表面にコーティングあるいは印刷によって塗布したものが、このような被記録媒体としては、例えばインクジェット用OHP（オーバーヘッドプロジェクター）フィルム、光ディスク等がある。

【0003】インク吸収層としては、一般的に親水性基を有する紫外線硬化型もしくは熱硬化型樹脂で硬化され被覆されたインク吸収層が基材表面に設けられていることが多いが、このものは水に対して溶解性のある場合が多く、画像に水がかかった場合には容易に画像が破壊されてしまう。また、インク吸収層自体は水に溶解しない場合にも、画像が付与された基材が水中に浸漬された場合にはインク吸収層が膨潤し、画像を形成している染料が容易に水中に逃げだし、画像が乱れてしまうという欠点（耐水性の欠如）があった。

【0004】インクジェット用インクの染料としては、直接染料あるいは酸性染料が用いられることが多く、前記のような欠点を解消するために、インク受容層中にカチオン性の染料固着剤等を含有させることが提案されている（特開昭61-261089号公報）。ところが、水溶性樹脂に含有させることができる染料固着剤は、それ自体水溶性であることが多く、染料と結合した部分は非水溶性となるものの、他の部分は水溶性であり、インク受容層皮膜の十分な耐水性を得ることは難しい。また、特開昭61-10438号公報には、インク受容層中に水溶性高分子としてポリビニルアルコールをカチオン変性したもの（以下「カチオン性PVA」という）、あるいはその架橋物を含有させることが提案されている。この場合、単にカチオン性PVAを含有させただけでは、カチオン染料固着剤の場合と同様、インク受容層自体の十分な耐水性が得られず、一方カチオン性PVAの架橋物を使用する場合にはインク受容層および画像の両方の耐水性が得られるものの水溶性樹脂として必ずカチオン性PVAを用いなくてはならず、固着剤の選択範囲が狭い上にインク受容層におけるカチオン性基の割合を多くすることが難しく、記録に用いられるインクの量が多いフルカラー対応等においてインクの十分な乾燥性、耐水性が得られなくなる。さらに、特開昭61-141584号公報においては水溶性樹脂中に無定型シリカを含有させることによりインクの吸収性を向上させることが提案されている。この他にも多孔質物質、例えば、クレー、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合

成ゼオライト、アルミナ、酸化亜鉛、リトボン、チタンホワイト等の無機質顔料粒子の使用が提案されている

(特開昭61-228984号公報、特公平4-1706号公報等)。しかしながら、これらの方法もインクの吸収性は向上するがフルカラー対応においてはまだ不十分であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、インクの吸収速度が速く、耐水性に優れ、かつインクドットの形状がシャープでインクの発色性に優れたインク受容層を設けるに好適な感光性樹脂組成物の開発を目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記したような課題を解決すべく鋭意研究をすすめた結果、特定の組成を有する感光性樹脂組成物の硬化物が上記の課題を解決するものであることを見出し本発明を完成させた。すなわち、本発明は、(1)エチレン性不飽和基含有化合物(A)、4級窒素を有するエチレン性不飽和基含有化合物(B)、光重合開始剤(C)、ポリマー(D)および充填剤(E)を必須成分として含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、(2)エチレン性不飽和基含有化合物(A)がN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドである(1)の感光性樹脂組成物、(3)N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドがN-メトキシメチル(メタ)アクリルアミドである(2)の感光性樹脂組成物、(4)4級窒素を有するエチレン性不飽和基含有化合物(B)が(メタ)アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェイトである(1)ないし(3)の感光性樹脂組成物、(5)充填剤(E)が小麦粉である請求項1ないし4の感光性樹脂組成物、(6)4級窒素を有する化合物を含有する(1)ないし(5)いずれか一項の感光性樹脂組成物、(7)(1)ないし(6)のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる薄膜を表面に有する物品、(8)硬化物からなる薄膜の膜厚が1~100μmである(7)の物品、(9)物品が被記録媒体である(8)または(9)の物品、(10)被記録媒体がインクジェット用紙、OHP、ディスク状電子記録媒体である(10)の物品、(11)物品の薄膜部分が水性インクで印刷されていることを特徴とする(9)ないし(10)の物品に関する。

【0007】本発明を詳細に説明する。本発明で使用するエチレン性不飽和基含有化合物(A)としては、例えば光重合性モノマー、光重合性オリゴマーがあげられる。光重合性モノマーは1官能性モノマー、2官能性モノマー及び3官能以上の多官能性モノマーに分類される。1官能性モノマーとしては、例えばN-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)ア

クリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエトキシ(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、4-ビニルピリジン、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アクリルモノホリン、N,N-ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルカプロラクタム、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、水添ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1,4-ジメチロールモノ(メタ)アクリレート、o-フェニル・フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、o-フェニル・フェニルオキシエチルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロムフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等があげられる。

【0008】2官能性モノマーとしては、例えば1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビス〔(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ヒドロキシエチルイソシアヌレート等があげられる。

【0009】多官能性モノマーとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロキシトリ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリス

リトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性トリス〔（メタ）アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート等を挙げることが出来る。

【0010】光重合性オリゴマーとしては、例えばエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等があげられる。エポキシ（メタ）アクリレートとしては、例えばエポキシ樹脂と分子中に1個のカルボン酸を有する不飽和基含有化合物との反応物やこの反応物と多塩酸無水物の反応物等があげられる。エポキシ樹脂の例としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、脂肪族型グリシジルエーテル、脂環式エポキシ樹脂等があげられる。分子中に1個のカルボン酸を有する不飽和基含有化合物としては、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー等があげられる。また、多塩基酸無水物における多塩基酸としては、例えばマレイン酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルーテトラヒドロフタル酸等があげられる。

【0011】ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジール、1, 4-ブタンジオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブタジエンジオール、ビスフェノールAポリエトキシジオール、トリメチロールプロパン等のポリオール

(a)、ポリオール(a)と多塩基酸(例えば、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルーテトラヒドロフタル酸等)あるいはその酸無水物との反応物であるポリエステルポリオール(a-1)、ポリオール(a)とε-カプロラクトンあるいは、ポリオール(a)と前記、多塩基酸あるいはその酸無水物とε-カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオール(a-2)、ポリカーボネートポリオール(a-3)等のポリオール類と有機ポリイソシアネート類(例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートフェニル)メチレン、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体等)と水酸基含有(メタ)アクリレート類(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペン

タ(メタ)アクリレート等)の反応物あるいは、前記、有機ポリイソシアネート類と前記、水酸基含有(メタ)アクリレート類との反応物であるウレタンアクリレート、前記ポリエステルポリオール(a-1)の(メタ)アクリル酸エステル、不飽和ポリエステル、シリコン(メタ)アクリレート、ポリブタジエンポリ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0012】ポリエステル(メタ)アクリレートとしては、例えばM-6100、M-6200、M-6250、M-6400、M-6500、M-7100、M-8030、M-8060、M-8100、M-8530、M-8560、M-9050(いずれも東亜合成株式会社製)等として入手することができる。

【0013】本発明においては、エチレン性不飽和基含有化合物(A)として上記したモノマーが使用出来るが、これらのうちでも親水性のモノマーを用いる事が好ましい。そのようなモノマーの具体例としては、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、アクリルモノホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクトム、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-(N、N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、4-ビニルピリジン、ビス〔(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス〔(メタ)アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔(メタ)アクリロイルオキシエチル〕イソシアヌレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシテトラ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらは単独または2種類以上混合して使用することができる。また、これらの親水性モノマーと非親水性モノマーを併用してもよい。

【0014】本発明において、エチレン性不飽和基含有化合物(A)成分としてN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドを使用する事が特に好ましい。ここでアルコキシとしてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等がある。N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミドを使用することによりインク受容層へのインクジェッ

ト用インクの吸収性、乾燥性、固着性を上げることができる。

【0015】本発明においては4級窒素有するエチレン性不飽和基含有化合物(B)を必須成分として使用する。使用しうる4級窒素有するエチレン性不飽和基含有化合物(B)の具体例としては、たとえば(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェイト、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムp-トルエンサルフォネイト等があり、これらの(B)成分を組成物に含有せしめることによりインク受容層へのインクジェット用インクの固着性、耐水性を上げることができる。

【0016】本発明で使用する光重合開始剤(C)としては公知のどのような光重合開始剤であってもよく、使用しうる光重合開始剤の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1,2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等を挙げることができるが、これらの光重合開始剤は3級アミン類等の重合開始助剤と併用することもできる。

【0017】本発明の感光性樹脂組成物はポリマー(D)を必須成分として含有する。ポリマー(D)としては、親水性ポリマーおよび非親水性ポリマーがあるが、親水性ポリマーの方がより好ましい。使用しうる親水性ポリマーの例としては変性ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルエーテル、ポリマレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン等がある。また、これらの他に、前記の3級窒素もしくは水酸基含有の親水性モノマーを公知の溶液重合法を用いて合成したコポリマーおよびホモポリマーも使用できる。この中で好ましい物としては変性ポリビニルアセテート又はポリビニルピロリドンが挙げられる。さらに、特に好ましい物としては、変性ポリビニルアセテートが挙げられ、このものは、例えば日本合成化学工業(株)製のゴーセランL-0301として市場から入手出来る。これらのポリマーは一種類乃至二種類以上を溶解又は分散させて使用する事ができる。

【0018】本発明の感光性樹脂組成物は充填剤(E)を必須成分として含有する。使用しうる充填剤(E)の具体例としては、多孔質粒子、例えばシリカ、クレイ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライ

ト、スメクタイト、モンモリロナイト群鉱物、合成雲母、アルミナ等があげられる。また、無機質顔料粒子、例えば酸化亜鉛、チタンホワイト等を併用してもよい。

【0019】本発明においてはインクの固着性、吸水性をより向上させるために充填剤(E)が使用されるが、充填剤(E)としては上記の物の他、小麦粉を使用するのが好ましい。小麦粉の粒径として通常0.01~70μm、好ましくは0.01~50μm、より好ましくは0.01~30μmである。小麦粉の成分としては、たとえば100g中

たんぱく質	8g
脂質	2g
炭水化物	76g (日清製粉 フラワー)
水	14g

である。このとき、たんぱく質の成分としては、可溶性たんぱく質とグルテンたんぱく質とに分けることが出来る。これらの比率としては通常10~20:80~90%である。詳しくは、シリーズ食品の科学、小麦の科学

長尾精一編、朝倉書店(発行日:'95.2/25, 第93頁~94頁)に説明されている。

【0020】本発明においては、インクの固着性、吸水性をより向上させるために(B)以外の4級窒素有する化合物(F)を含有することが出来る。(F)成分としては例えば、陽イオン型、両性イオン型があるが、陽イオン型としては、例えば、N-ヒドロキシエチルプロピルアルキルアマイドニレート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウムなどが挙げられ、両性型としてはラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミン酢酸ベタイン油、レシチン等が挙げられる。これらの化合物は帯電防止性を有し通常界面活性剤と呼ばれる。

【0021】本発明の感光性樹脂組成物中の各成分の使用割合は、エチレン性不飽和基含有化合物(A)成分は通常5~60重量%、好ましくは20~60重量%、より好ましくは40~60重量%であり、(B)成分は通常0.1~10重量%、好ましくは0.1~8重量%、より好ましくは0.1~5重量%、であり、(C)成分は通常0.01~10重量%、好ましくは1~10重量%、より好ましくは2~8重量%であり、ポリマー

(D)成分は通常0.1~30重量%、好ましくは1~20重量%、より好ましくは1~10重量%であり、充填剤(E)は通常0.1~60重量%、好ましくは1~50重量%、より好ましくは10~40重量%である。

(F)成分は通常0~15%、好ましくは0~10%、より好ましくは0~5%である。

【0022】本発明の感光性樹脂組成物には、更に必要に応じて、例えば、酸化防止剤、消泡剤、レベリング

10

20

30

40

50

剤、光安定剤、重合禁止剤等の添加剤類を添加することもできる。酸化防止剤としては、例えばBHTスワノックス（精工化学（株）製）、消泡剤としては、例えばBYK-057（ビッケミー製）、レベリング剤としては、例えばBYK-354（ビッケミー製）、光安定剤としては、例えばLA-82（旭電化工業（株）製）、重合禁止剤としては、例えばQ-1301（和光純薬工業（株）製）等があげらる。

【0023】本発明の感光性樹脂組成物は、例えば上記の（A）、（B）、（C）、（D）および（F）成分を30～80℃程度の加温下に混合し、さらに（E）成分、および必要に応じて酸化防止剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤、重合禁止剤等の添加剤類を加え均一に混合、分散することにより得ることができる。

【0024】本発明の硬化物は上記の感光性樹脂組成物の塗膜等に紫外線や可視光線等のエネルギー線を照射することによって得ることができる。光源としては、例えばメタハライドランプ、高圧水銀ランプ等をあげることができる。

【0025】本発明の物品は上記の感光性樹脂組成物の硬化物からなる薄膜を表面に有するものである。物品としては被記録媒体があげられる。被記録媒体としては、例えばインクジェット専用紙やOHP用シート等のインクジェット用紙、CD-R（追記型コンパクトディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）等のディスク状記録媒体があげられる。本発明の物品は、物品（基材）上にインク受容層として本発明の感光性樹脂組成物を膜厚1～100μmに、スクリーン印刷法、バーコーター法等の方法により、塗布し、紫外線等のエネルギー線を照射して硬化させ、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなる薄膜状のインク受容層を形成させることにより得ることができる。物品（基材）としては、例えば紙、シート状もしくは板状プラスチック（材質は例えば、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等が挙げられる）があげられる。紙、シート状又は板状プラスチックの場合は、上記インク受容層を形成させる表面がプライマーやオーバーコート剤で処理されたものであってもよい。

【0026】本発明の感光性樹脂組成物の塗膜の硬化物からなる受容層に画像を形成したり、印字するための水性インクに使用される染料としては、水溶性染料が好ましく、それらの水溶性染料がインク中に含有される量としては0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～8重量%程度である。水性インクには、さらに水溶性有機溶剤0～30重量%、インク調製剤0～5重量%を含有せしめることが出来る。

【0027】水溶性染料としては、例えばC.I.ダイレクトイエロー86、C.I.アシッドレッド35、C.I.ダイレクトブルー86、C.I.フードブラック2等があげられる。

【0028】水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1～C4アルカノール、N、N-ジメチルホルムアミド又はN、N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム、尿素、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル、C2～C6アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、例えばエチレングリコール、1,2-又は1,3-プロピレングリコール、1,2-又は1,4-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のC2～C6アルキレン単位を有するモノ、オリゴ又はポリアルキレングリコール又はチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール等の別のポリオール（トリオール）、エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル等の多価アルコールのC1～C4アルキルエーテル、γ-ブチロラクトン又はジメチルスルホキシド等があげられる。

【0029】これらの水溶性有機溶媒のなかでもN-メチルピロリジン-2-オン、C2～C6アルキレン単位を有するモノ、ジ又はトリアルキレングリコール、特に、モノ、ジ又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジメチルスルホキシドが好ましい。N-メチルピロリジン-2-オン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシドが特に好ましいものとして例示される。

【0030】インク調製剤としては、例えば防腐防微剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などがあげられる。防腐防微剤としては、例えばデヒドロ酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、2ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等があげられる。pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさず、インクのpHを8.0～11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物を使用することができる。その例として、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属

元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラムニル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどがあげられる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明が実施例の範囲に限定されるものではない。尚、文中の「部」および「%」は特に断らない限りは、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0032】実施例1および2、比較例1

表1に示される使用量により本発明及び比較用の感光性樹脂組成物を調製し、厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、硬化後の膜厚が5~12 μ mになるようにバーコーター法により塗工し、紫外線を照射し塗膜を硬化させ被記録媒体を作成した。この被記録媒体を用いて、以下のテストを行った。

【0033】尚、使用したインクの組成は次の通りである。

黄インク：C.I.ダイレクトイエロー86 2部、ジエチレングリコール 20部、ポリエチレングリコール#200 10部、水 70部

赤インク：C.I.アシッドレッド35 2部、ジエチレングリコール 20部、ポリエチレングリコール#200 10部、水 70部

青インク：C.I.ダイレクトブルー86 2部、ジエチレングリコール 20部、ポリエチレングリコール#200 10部、水 70部

黒インク：C.I.フードブラック2 2部、ジエチレングリコール 20部、ポリエチレングリコール#200 10部、水 70部

【0034】評価方法

1) インク乾燥性

* インクジェット記録方式により印字した被記録媒体を室温（20℃、65%RH）に放置し、印字画像に指触した時に、インクが乾燥して指に付着しなくなるまでの時間を測定し、下記の基準により判定した。

◎・・・乾燥して指に付着しなくなるまでの時間が10秒以内。

○・・・乾燥して指に付着しなくなるまでの時間が30秒以内。

△・・・乾燥して指に付着しなくなるまでの時間が30秒~1分の間。

×・・・乾燥して指に付着しなくなるまでの時間が1分以上。

【0035】2) 耐水性

インクジェット記録方式により印字した被記録媒体を水中に24時間放置後外観を観察した。

○・・・印字画像に全く変化が無い。

△・・・印字画像に若干のにじみ、色あせが発生した。

×・・・印字画像がほとんど消え、塗膜がぼろぼろとなった。

20 【0036】3) 耐久性

インクジェット記録方式により印字した被記録媒体を80℃、80%RHの条件で500時間放置後外観を観察した。

○・・・印字画像に全く変化が無い。

△・・・印字画像に若干のにじみ、色あせが発生した。

×・・・印字画像がほとんど消えた。

【0037】4) 搬送性

35℃、85%RHの条件下で被記録媒体をプリンターにて印字したときにインク受容層表面のベタツキのため、プリンターの送りローラーに付着してしまい搬送できないものを「×」、インク受容層表面の若干のベタツキのため、搬送しにくいものを「△」、インク受容層表面にベタツキがなく、搬送できるものを「○」とした。

【0038】5) カール性

作成した被記録媒体のカールの状態を観察した。

○・・・カールが全く無い。

△・・・極わずかにカールしている。

×・・・カールが大きい。

【0039】

【表1】

* 40

表1 組成及び物性値

		実施例		比較例	
		1	2	3	1
○組成					
(A) 成分	(1)	12.3	12.3	12.0	12.6
	(2)	37.0	36.7	35.9	37.7
(B) 成分		1.9	1.8	1.8	—
	(1)	3.1	3.1	3.0	3.1
(C) 成分	(2)	—	0.6	—	—
	(3)	1.2	1.2	1.2	1.3

13		(8)				14	
	(4)	0.6	0.6	0.6		0.6	
(D) 成分		6.2	6.1	6.0		6.3	
(E) 成分	(1)	24.7	21.4	23.9		25.1	
	(2)	—	15.3	—		—	
	(3)	12.3	—	12.0		12.6	
(F) 成分		—	—	3.0		—	
添加剤	(1)	0.6	0.6	0.6		0.6	
	(2)	0.2	0.2	0.2		0.2	
○物性							
インク乾燥性		○	○	◎		×	
耐水性		○	○	○		×	
耐久性		○	○	○		×	
搬送性		○	○	○		×	
カール性		○	○	○		×	

【0040】

(注)

- (A) 成分 (1) : UV-125 ウレタン (日本化薬 (株) 製)
 (2) : N-メトキシメチルアクリルアミド (日東理研工業 (株) 製)
- (B) 成分 : メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェイト (日東理研工業 (株) 製)
- (C) 成分 (1) : Irg-184 (チバガイキー製)
 (2) : ルシリンTPO (BASF製)
 (3) : Irg-907 (チバガイキー製)
 (4) : EPA (日本化薬 (株) 製)
- (D) 成分 : 変性ポリビニルアセテート (日本合成化学工業 (株) 製)
- (E) 成分 (1) : 小麦粉 (日清製粉 (株) 製)
 (2) : 酸化チタン (石原産業 (株) 製)
 (3) : 硫酸バリウム (堺化学 (株) 製)
- (F) 成分 : エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム
- 添加剤 (1) : BYK-354 (ビッケミー製)
 (2) : BYK-057 (ビッケミー製)

尚、表1における数値は全て重量%である。

【0041】表1の結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなる皮膜は、インクの固着性、耐水性に優れている。本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなる皮膜は水分吸収性、耐水性にすぐれているため防曇性や帯電防止性さらにスリップ防止性も高い。

【0042】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物の硬化物をインクジェット記録方式の被記録媒体のインク受容層に用 *

*いた場合、インクの固着性、耐水性に優れている。特に光ディスクレーベル印刷用途に最適である。本発明の感光性樹脂組成物の硬化皮膜は、防曇性や帯電防止性さらにはスリップ防止性を有するので、ガラスやフィルムへの防曇性の付与、電子記録媒体への帯電防止性の付与、
 40 自動車用シートや各種グリップ (例えばゴルフクラブ、バット、自動車のハンドル、各種工具類等) へのスリップ防止性の付与等に利用することもできる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶C09D 133/14
133/26

識別記号

F I

C09D 133/14
133/26

(9)

特開平10-114810

G 0 3 F 7/027

5 0 3

G 1 1 B 7/26

G 0 3 F 7/027

5 0 3

G 1 1 B 7/26